

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

04-321502

(43)Date of publication of application : 11.11.1992

(51)Int.Cl.

C01B 3/56

B01J 23/40

B01J 23/72

C01B 3/32

C01B 3/38

(21)Application number : 03-092144

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 23.04.1991

(72)Inventor : IMAI TETSUYA

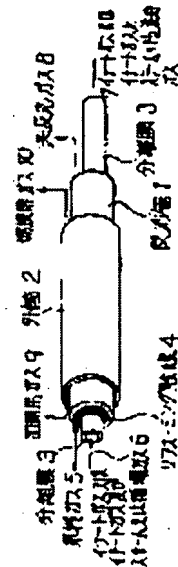
KURODA KENNOSUKE

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN FOR FUEL CELL, APPARATUS AND METHOD FOR FEEDING

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain high-purity hydrogen by permeating the hydrogen prepared by steam reforming a hydrocarbon or methanol through a hydrogen separating functional membrane and taking out the hydrogen accompanied with an inert gas or further steam.

CONSTITUTION: A hydrocarbon or methanol is fed to a reforming catalyst layer 4 filled in a space divided with a reaction tube 1 and a hydrogen separating functional membrane 3. Steam reforming is then carried out to produce hydrogen, which is subsequently permeated through the functional membrane 3 and mixed with an inert gas or the inert gas and steam or a circulating gas 6 and taken out of the system. On the other hand, the impermeable (unreacted) gas 8 discharged from the catalyst layer 4 is circulated, fed to a space between the reaction tube 1 and an outer cylinder 2 and burned to heat the aforementioned catalyst layer 4. The resultant gas 8 is then discharged as a combustion waste gas 10 to the outside of the system.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-321502

(43) 公開日 平成4年(1992)11月11日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/56	A	9041-4G		
B 0 1 J 23/40				
23/72				
C 0 1 B 3/32	A	9041-4G		
3/38		9041-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-92144

(22) 出願日 平成3年(1991)4月23日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 今井 哲也

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 黒田 健之助

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内

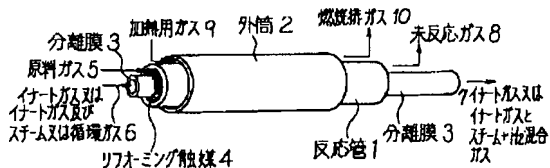
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池用水素製造方法及び装置並びに供給方法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池に供給する水素含有ガスの製造方法及び装置並びに燃料電池への水素の供給方法に関する。

【構成】 炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより水素を生成させ、生成する水素を逐次水素分離機能膜により透過させ、イナートガス又はイナートガス及びスチームに同伴させて系外に取出すようにした燃料電池用水素の製造方法及び同装置であり、上記方法及び装置で得たイナートガス又はイナートガス及びスチーム同伴水素を燃料電池の水素極に供給する方法である。



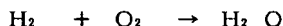
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより燃料電池用水素を製造するに際し、スチームリフォーミングにより生成する水素を逐次水素分離機能膜により透過させ、イナートガス又はイナートガス及びスチームに同伴させて水素を系外に取出すことを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

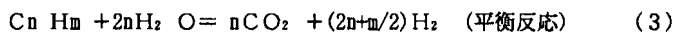
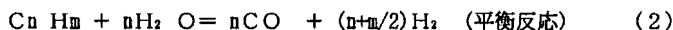
【請求項2】 炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填部の一方に水素分離機能膜を隣接して設置すると共に、リフォーミング触媒充填部の他方に加熱部を隣接して設置してなり、前記水素分離機能膜を透過した水素を系外に取出すイナートガス又はイナートガス及びスチームの供給手段を設けてなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【請求項3】 イナートガス又はイナートガス及びスチームの供給手段を有する水素分離機能膜製筒体、該水素分離機能膜製筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該スチームリフォーミング触媒充填筒体を

【請求項4】 未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体、該加熱筒体を囲繞し、炭化水素\*



この水素製造方法としては、石油、天然ガス等の炭化水素のスチームリフォーミング法がある。これは、触媒層※

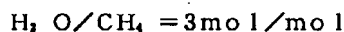


【0003】これらの反応は触媒層中で生じ、反応速度及び転化率は触媒層中の各ガス成分の分圧の影響を大きく受ける。従来方法では生成ガス全体を触媒層から系外に抜き出す方法であるから熱力学的平衡状態までしか反応は進まないという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記反応(2)、(3)は、大きな吸熱を伴う反応で、熱力学平衡上、転★

メタンのスチームリフォーミング反応におけるメタンの平衡転化率



圧 力	温 度		
	500℃	600℃	700℃
1 kg/cm <sup>2</sup> abs.	44%	77%	97%
5	24%	46%	75%
10	19%	35%	60%

【0005】また従来方法では、触媒層から得られる 50 ガスには表2に示す熱力学平衡濃度に近いCOが生成す

\*又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該リフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、イナートガス又はイナートガス及びスチームの供給手段を有する水素分離機能膜製筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【請求項5】 請求項2～4のうちのいずれかの水素分離機能膜部から取出されるイナートガス又はイナートガス及びスチーム同伴水素ガスを燃料電池の水素極に供給することを特徴とする燃料電池への水素の供給方法。

10 【請求項6】 燃料電池の水素極出口ガスを水素分離機能膜部に循環することを特徴とする請求項5記載の燃料電池への水素の供給方法。

【請求項7】 燃料電池の水素極出口ガスを燃料電池の水素極入口に循環することを特徴とする請求項5記載の燃料電池への水素の供給方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池に供給する水素含有ガスの製造方法及び装置並びに同水素の燃料電池への水素の供給方法に関し、特に200℃以下で作動する燃料電池に有利に適用し得る方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は水素と酸素との反応により発生するエネルギーを電気エネルギーとして取り出すものである。

(1)

※中で原料ガスとスチームとを反応させる方法である。主要な反応は以下の通りである。

★化率を高くするためには通常700℃以上の高温にする必要がある。前記反応(2)、(3)の代表例として、メタンのスチームリフォーミング反応における平衡転化率を下記の表1に示す。表1に示すように圧力1 kg/cm<sup>2</sup> abs. の場合、700℃でメタンの平衡転化率は97%であるが、圧力を高くすると平衡転化率は低くなるので、反応温度をさらに高くする必要がある。

【表1】

る。

【表2】

メタンのスチームリフォーミング反応における平衡CO濃度（ドライベース）

圧力 1 kg/cm<sup>2</sup> abs. H<sub>2</sub> O/CH<sub>4</sub> = 3 mol/mol

反応温度 (°C)	500	600	700	800	900
平衡CO濃度 (mol %)	2.1	7.8	13.1	15.6	17.4

【0006】一方、200℃以下で作動する燃料電池においては、電極の白金などの触媒がCOにより被毒されるため、該燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度は1%以下にする必要がある。200℃以下で作動する燃料電池としては150℃～200℃で作動するリン酸型燃料電池、100℃以下で作動する固体高分子膜型、アルカリ型燃料電池などがある。特に100℃以下で作動する燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度は10ppm以下にする必要があるとされている。

【0007】前述したように従来方法ではリフォーミング触媒層から得られるガスのCO濃度は通常10%以上であり、更に追設したCOコンバーターを通して0.2%程度までにはしか低減できない。そのため上記燃料電池に供給する場合、許容濃度以下になるように更にCOを除去しなければならないなどの問題点がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(1) 炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより燃料電池用水素を製造するに際し、スチームリフォーミングにより生成する水素を逐次水素分離機能膜により透過させ、イナートガス又はイナートガス及びスチームに同伴させて水素を系外に取出すことを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【0009】(2) 炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填部の一方に水素分離機能膜を隣接して設置すると共に、リフォーミング触媒充填部の他方に加熱部を隣接して設置してなり、前記水素分離機能膜を透過した水素を系外に取出すイナートガス又はイナートガス及びスチームの供給手段を設けてなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0010】(3) イナートガス又はイナートガス及びスチームの供給手段を有する水素分離機能膜製筒体、該水素分離機能膜製筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該スチームリフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0011】(4) 未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体、該加熱筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有

するリフォーミング触媒充填筒体、該リフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、イナートガス又はイナートガス及びスチームの供給手段を有する水素分離機能膜製筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0012】(5) 上記(2)～(4)のうちのいずれかの水素分離機能膜部から取出されるイナートガス又はイナートガス及びスチーム同伴水素ガスを燃料電池の水素極に供給することを特徴とする燃料電池への水素の供給方法。

【0013】(6) 燃料電池の水素極出口ガスを水素分離機能膜部に循環することを特徴とする上記(5)記載の燃料電池への水素の供給方法。

【0014】(7) 燃料電池の水素極出口ガスを燃料電池の水素極入口に循環することを特徴とする上記(5)記載の燃料電池への水素の供給方法。である。

【0015】

【作用】本発明により下記の作用が奏される。(1) 生成ガス中のH<sub>2</sub>を選択的に分離・除去することにより、スチームリフォーミング反応の速度、即ちH<sub>2</sub>の生成速度が増大する。(2) 選択的に透過されたH<sub>2</sub>の同伴ガスとしてイナートガス又はイナートガスとスチームを使用し、透過側の水素分圧を下げることにより分離膜の水素透過速度を増大させる。(3) 分離膜を透過するガスは水素のみであるので、200℃以下で作動する燃料電池にそのまま供給できる。また同伴ガスとしてイナートガスとスチームを使用する場合、冷却により凝縮させる方法などによりスチームの分圧を容易に制御することができるし、燃料電池に供給するガスの加温装置を省略又はコンパクトにすることができ、同伴ガスとしてイナートガスを利用する場合、スチームを発生させる装置をコンパクトにすることができる。(4) 燃料電池の水素極出口ガスを循環使用することによって燃料電池の効率が向上する。

【0016】以下、本発明方法を実施する装置の概要を説明する。図1は本発明方法を実施する装置の要部（メンブレンリアクタ）の概略図で、1は反応管、2は外筒、3は分離膜、4はリフォーミング触媒、5は原料ガス（スチームリフォーミング反応原料ガス）、6はイナートガス又はイナートガスとスチーム又は循環ガス、7はイナートガス又はイナートガスとスチームとH<sub>2</sub>ガスの混合ガス、8は非透過ガス（本反応ガス）、9は加熱

用ガス、10は燃焼排ガスである。

【0017】反応管1内の分離膜3と区切られた空間にはリフォーミング触媒4が充填されており、この触媒4

充填部に原料ガス5が供給され、前記反応(2)、(3)を行わせる。反応の進行に伴い発生した $H_2$ は分離膜3を透過し分離膜3内の空間に至り、ここに供給されるイナートガス又はイナートガスとスチーム又は循環ガス6により系外にイナートガス又はイナートガスとスチーム+ $H_2$ 混合ガス7として取出される。分離膜3を通して触媒4充填層から水素が系外に取り出されるので、反応(2)、(3)は右側に進行し熱力学平衡転化率以上の転化率が得られる。

【0018】リフォーミング触媒4充填部から排出される非透過ガス(未反応ガス)8は、別に設置する燃焼器又は反応管1と外筒2の間の空間に循環供給され、ここで燃焼させることによって燃焼熱を発生させ、リフォーミング触媒4充填部の加熱に用いられた後、燃焼排ガス10は系外に排出される。

【0019】上記構成の装置に使用できる分離膜3としては水素を選択的に透過する膜で、かつ耐熱性を有する膜が用いられる。例えば膜厚100 $\mu m$ 以上のPdを含有する合金膜又は多孔体に膜厚50 $\mu m$ 以下のPdを含有する薄膜をコーティングしたものが用いられる。Pdを含有する膜はPd100%又はPdを10重量%以上含有する合金をさし、Pdを10重量%以上含有する合金としてはPd以外にPt, Rh, Ru, IrなどのVI族元素、Cu, Ag, AuなどのIb族元素を含有するものをさす。上記膜以外にV(バナジウム)を含有する合金膜、例えばNi-Co-V合金にPdをコーティングした膜などが用いられる。また上記多孔体としてはセラミックス製多孔体または金属製多孔体が用いられる。これらの多孔体にPd又はVを含有する薄膜をコー\*

#### (1) 装置寸法

分離膜3：外径10mm(内径7mm)×長さ600mm

反応管4：外径27.2mm(内径23.2mm)×長さ550mm

外筒2：外径42.7mm(内径38.7mm)×長さ550mm

#### 【0026】(2) 分離膜

東芝セラミックス(株)製セラミックフィルターMEMBRALOX(外表面細孔径：約0.2 $\mu m$ )にPd及びAgをメッキし800℃で5時間合金化処理を行い、Pd:Ag=75:25(重量比)の合金膜10 $\mu m$ をコーティングしたパイプ。

#### 【0027】(3) 触媒

##### ① メンタのスチームリフォーミング触媒

NiO70重量%、 $Al_2O_3$ 28重量%、グラファイト2重量%の組成を有する平均粒径1mmの触媒150mlを反応管1と分離膜3の間(図1の触媒4充填部)に充填する。

##### ② 燃焼触媒

Pdを5g/l含有する平均粒径1.5mmの触媒35

\*ティングする方法としてはメッキなどの液相法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、気相化学反応法(CVD)などの気相法が用いられる。

【0020】触媒としては第VIII族金属(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt等)を含有する触媒が好ましく、Ni, Ru, Rhを担持した触媒又はNiO含有触媒が特に好ましい。

#### 【0021】

##### 【実施例】

(例1) 本発明の一実施例を図2によって説明する。 $CH_4$ ,  $H_2O$ 等の原料ガス5は触媒4充填部に供給されてスチームリフォーミング反応により $H_2$ を生成する。生成ガス中の $H_2$ は分離膜3により選択的に分離・除去されて触媒4充填部から反応系外に抜き出され、イナートガス又はイナートガス及びスチーム又は循環ガス6に同伴されてイナートガス又はイナートガス及びスチーム+ $H_2$ 混合ガス7となって燃料電池12に供給される。

【0022】燃料電池12内では $H_2$ と空気13中のO $_2$ が反応して $H_2O$ を生成する。燃料電池では $H^+$ イオン又は $OH^-$ イオンの移動に伴う電子の移動を電流として取り出す。 $H_2$ の大半を燃料電池12で消費した後のガス6は再度分離膜3内に循環使用される。

【0023】一方、スチームリフォーミング反応で未反応の $CH_4$ 等の非透過ガス(未反応ガス)8は外筒2に供給され、別途外部から導入される空気14により燃焼して燃焼熱を発生する。この燃焼熱をスチームリフォーミング反応の反応熱として使用する。

【0024】図2に示したフローに従って、下記のような具体的条件で水素を製造し、燃料電池の発電を行った。

#### 【0025】

0mlを反応管1と外筒2の間に充填する。

#### 【0028】(4) ガス流量及び温度

① 原料ガス5： $CH_4$ ：28Nl/h、 $H_2O$ ：85Nl/h、温度：500℃

② イナートガス及びスチーム6：スチーム：70Nl/h、 $N_2$ ：30Nl/h

③ 燃焼用空気14：340Nl/h、温度：350℃

④ 燃料電池用空気13：350Nl/h、温度：60℃

#### 【0029】(5) 燃料電池

固体高分子膜型燃料電池

① 電極面積 70 $cm^2$ 、5セル

② 温度 85℃

以上の条件で試験を行った結果、以下の性能が確認され

た。

【0030】(1) メンブレンリアクタまわりのマスバランス

① 触媒層4出口の非透過ガス(未反応ガス)8のガス流量83Nl/h

ガス温度 : 540℃

ガス組成(mol%) : H<sub>2</sub> : 24%、CO : 6%、CO<sub>2</sub> : 24%、CH<sub>4</sub> : 3%、H<sub>2</sub>O : 43%

② 上記ガスと空気14を混合後、燃焼させた触媒層の温度

最高880℃、燃焼排ガス10の温度 590℃

③ 分離膜3の出口のイナートガス及びスチームとH<sub>2</sub>混合ガス7

ガス温度 : 520℃

ガス組成(mol%) : スチーム : 70Nl/h、N<sub>2</sub> : 30Nl/h、H<sub>2</sub> : 75Nl/h

【0031】(2) 燃料電池まわりのマスバランス

① 水素極

入口ガス

スチーム : 70Nl/h : N<sub>2</sub> : 30Nl/h、H<sub>2</sub> : 75Nl/h

出口ガス

スチーム : 70Nl/h : N<sub>2</sub> : 30Nl/h、H<sub>2</sub> : 26Nl/h

② 空気極

入口ガス

N<sub>2</sub> : 276.5Nl/h、O<sub>2</sub> : 73.5Nl/h

出口ガス

N<sub>2</sub> : 276.5Nl/h、O<sub>2</sub> : 49Nl/h、H<sub>2</sub>O : 112Nl/h

③ 燃料電池の性能

電圧 3.5V、電流 23.2A、得られた電力 81W

【0032】(例2)

(1) 分離膜

外表面細孔径3μmの金属多孔体の表面にPdとAgの合金を膜厚10μm蒸着したパイプ。

(2) ガス流量

① 図2において分離膜3内のガス流れを逆にし、向流にする。(即ち、原料ガス5側からH<sub>2</sub>混合ガス7を取り出す。)

② スチーム及び循環ガス6のガス流量

スチーム : 100Nl/h (スチーム供給ライン15の流量92Nl/h)、

N<sub>2</sub> : 30Nl/h、H<sub>2</sub> : 25Nl/h

以上の条件以外は例1と同じ条件で試験を行った結果、

以下の性能が確認された。

【0033】(1) メンブレンリアクタまわりのマスバランス

① 触媒層4出口の未反応ガス8のガス流量80Nl/h

ガス温度 : 550℃

ガス組成(mol%) : H<sub>2</sub> : 23%、CO : 6%、CO<sub>2</sub> : 23%、CH<sub>4</sub> : 4%、H<sub>2</sub>O : 44%

② 上記ガスと空気14を混合後燃焼させた触媒層の温度

最高890℃、燃焼排ガス10の温度 600℃

③ 分離膜3の出口のイナートガス及びスチームとH<sub>2</sub>混合ガス7

ガス温度 : 530℃

ガス流量 : スチーム : 100Nl/h、N<sub>2</sub> : 30Nl/h、H<sub>2</sub> : 100Nl/h

【0034】(2) 燃料電池まわりのマスバランス

① 水素極

入口ガス

スチーム : 100Nl/h : N<sub>2</sub> : 30Nl/h、H<sub>2</sub> : 100Nl/h

出口ガス

スチーム : 8Nl/h : N<sub>2</sub> : 30Nl/h、H<sub>2</sub> : 25Nl/h

② 空気極

入口ガス

N<sub>2</sub> : 276.5Nl/h、O<sub>2</sub> : 73.5Nl/h

出口ガス

N<sub>2</sub> : 276.5Nl/h、O<sub>2</sub> : 36Nl/h、スチーム : 167Nl/h

③ 燃料電池の性能

電圧 3.2V、電流 36A、得られた電力 115W

【0035】

【発明の効果】(1) 触媒を充填した反応管内にスチームリフォーミング反応原料を供給して水素を発生させ、分離膜の内側にイナートガス又はイナートガス及びスチームを流入させて分離膜を透過した水素をイナートガス又はイナートガス及びスチームに同伴させて系外に抜出すことにより、平衡転化率以上のメタン転化率を得るとともに高純度の水素を得ることができる。

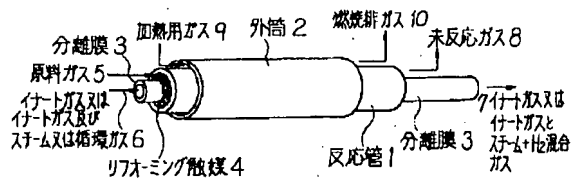
(2) 上記方法で得られた水素含有ガスを燃料電池に供給することにより、効率良く電力を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する装置の要部の概略図

【図2】本発明の一実施例の説明図

【図1】



【図2】

